講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター　神谷利夫

物質理工学院材料系　久保田 雄太

第3回第1部　古典統計力学の基礎: Boltzmann分布

外部ポテンシャル $U(r)$がある場合の統計分布関数

Maxwellの速度分布関数

・相互作用のない理想気体分子

・・外部ポテンシャルは一様 ($U(r)=0$とできる)

$$E_{tot} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

・分布関数は 速度 v だけの関数

・今回: 一様でない外部ポテンシャル $U(r)$ に拡張

$$E_{tot} = \sum_i e_i$$

・分布関数は 各粒子の位置 r_i と 運動量 p_i の関数

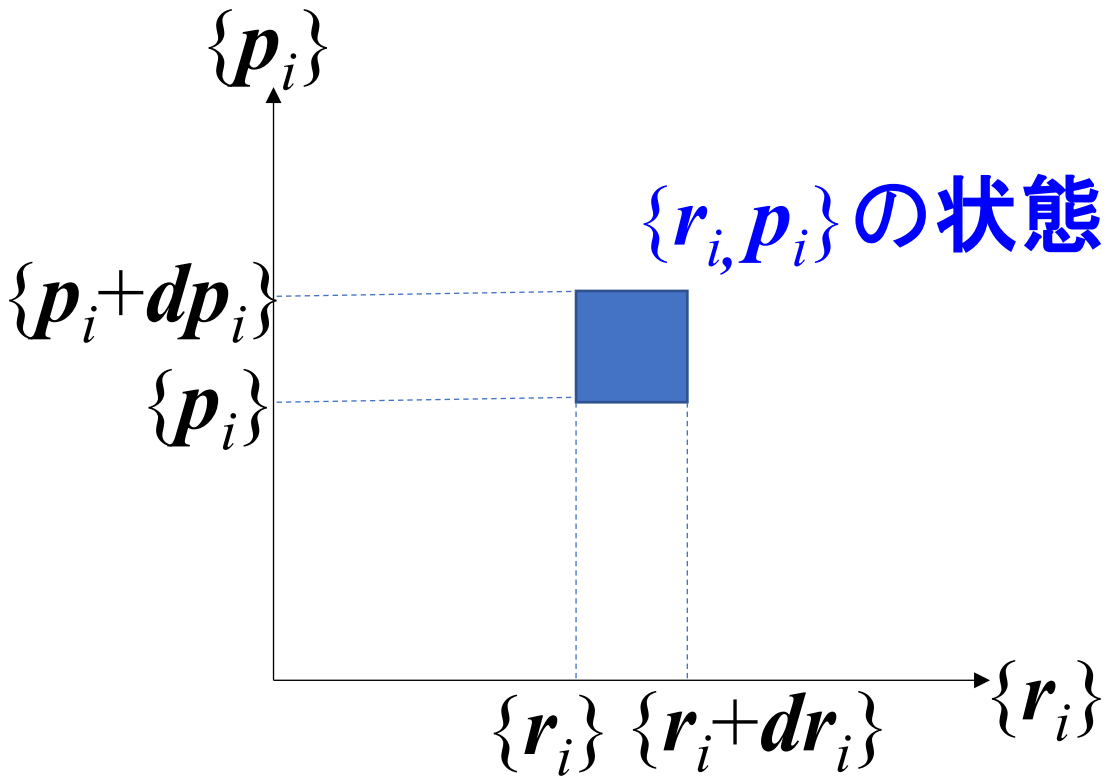
・実際には、各粒子のエネルギー e_i の関数になる

Maxwell-Boltzmann分布 (Boltzmann分布)

位相空間: $\{r_i, p_i\}$を座標とする $6N$次元空間

$\{r_i, p_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考えると、

- 系の微視的状態は位相空間の１点に対応する
- 位相空間全体がすべての状態を網羅する



古典統計力学には大きな仮説がある

多数の粒子の運動を解析する方法

1. 全ての粒子に関する運動方程式を解き、
   運動の時間変化を調べ、時間平均を求める
   $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない

2. 個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、
   取りえる状態のと統計母集団 (アンサンブル) をつくり、
   集団平均を求める

測定されるのは１．の時間平均
２．の集団平均が時間平均に一致しないと意味がない

仮説1: エルゴード仮説

古典統計力学では、時間平均が集団平均に一致するためには、
次の2つの仮定（公理）が必要条件　(量子統計力学ではもっと単純になる)

仮定1: エルゴード仮説: 等エネルギーの状態同士は等価

十分長い時間の運動により、位相空間における軌跡は
等エネルギー面上の全ての点を一様の確率で通過する

系が時間発展して運動するとき、
位相空間中の取りうる等エネルギー状態を同じ確率で通過する

エルゴード仮説が成立する例:　東京大学工学教程 基礎系物理学 統計力学I　宮下、今田著 (丸善出版 2019年)

位相空間で、「一定のΔEの幅で囲まれる体積」を同じにすることで 位相空間平均＝長時間平均とできることを説明

仮説2: 等確率 (等重率) の原理

条件2: 等確率 (等重率) の原理: 微視的状態と出現確率を結び付ける

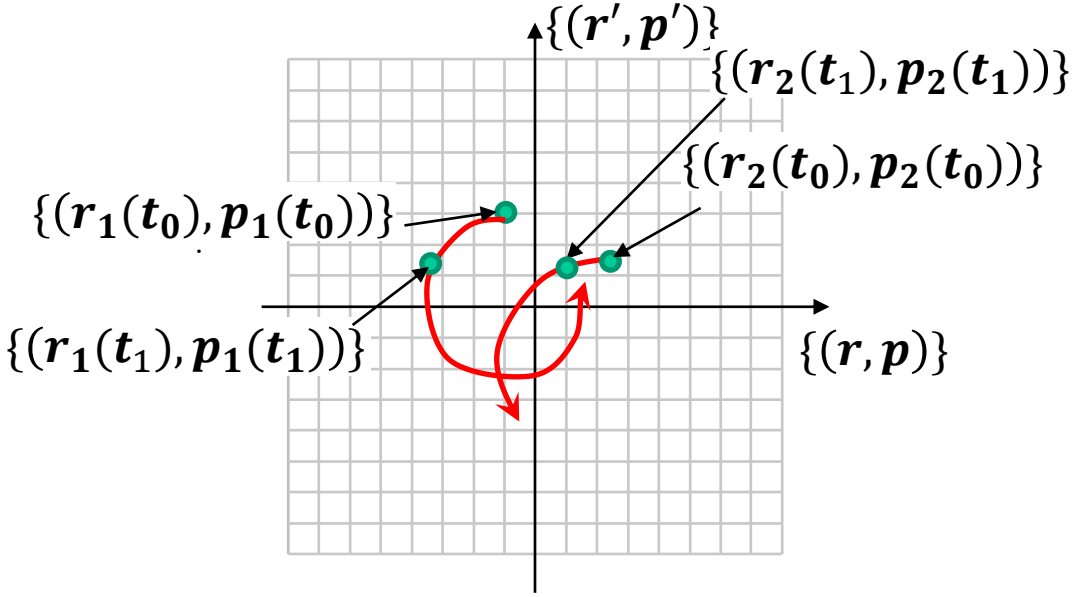
孤立した平衡状態の系について、位相空間で
一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

(リウビルの定理 (位相空間の体積は時間変化で保存される) が一つの根拠)

位相空間で同じ体積を占める**微視的状態が現れる確率は等しい**

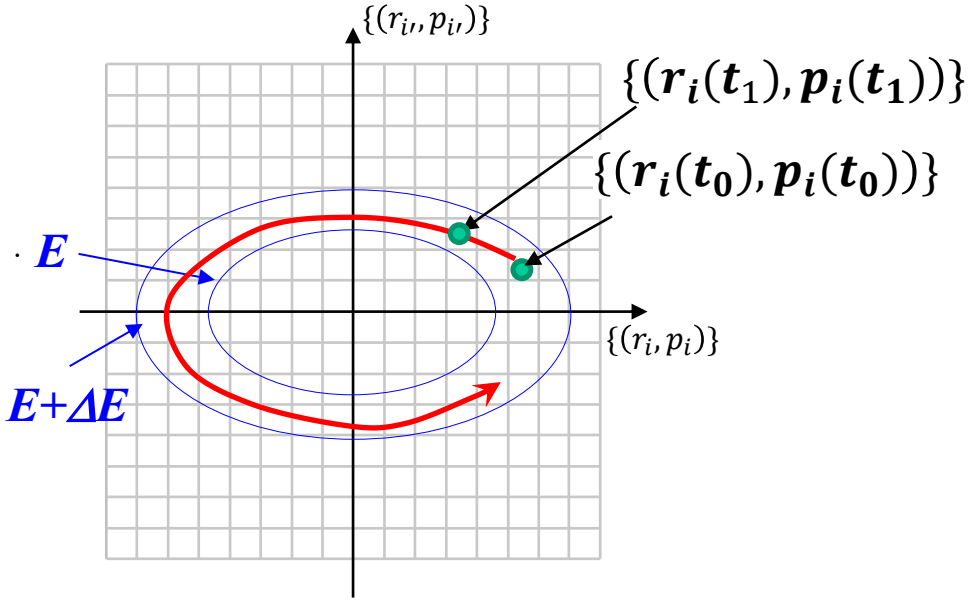
位相空間における状態の軌跡 (Trajectory)

μ空間 (1粒子)



粒子間でエネルギーの受け渡しがあれば、
μ空間での軌跡はエネルギー一定ではない
軌跡は交わることがある

Γ空間 (N粒子系)



時間に依存しない Hamiltonian のもとでは、各系のΓ空間の軌跡は E=一定の面上にある。
正準集団は、そのような異なるエネルギー面上の状態を重み付きで集めた集団である。
軌跡は交わらない

これからやりたいこと

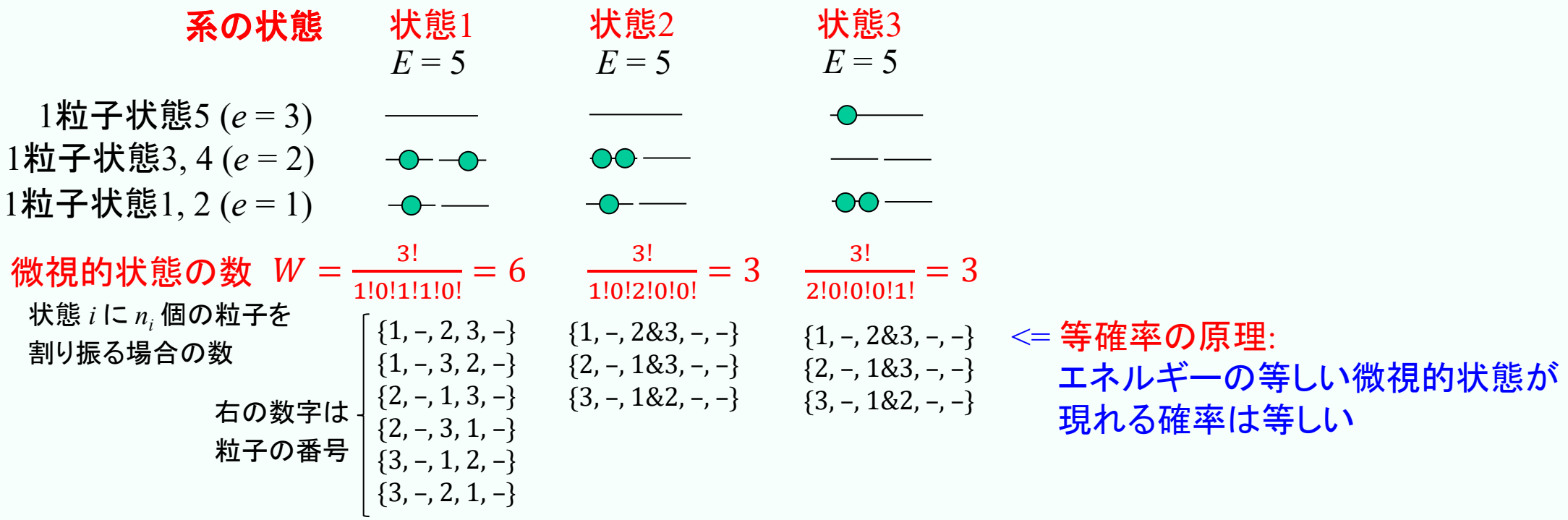
1. N粒子系の微視的状態を、
   各粒子の$\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$次元で表現する
2. 各粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は **6次元**位相空間の 1点ずつで表現できる
   μ空間
3. N粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は **$6N$次元**位相空間の 1点で表現できる
   Γ空間
4. 位相空間中で「同じ微視的状態」を定義し、
   その「組み合わせの数」(**配置数**) を数える
5. 等確率の原理を使い、**出現確率が最大になる微視的状態**を
   求め、「**測定結果**」と対応させる

むずかしいことを無視して、簡単なところだけ説明します

1. N粒子系の微視的状態を、
   各粒子の$\{r_i, p_i\}$を座標とする$6N$次元で表現する
2. 各粒子の状態$\{r_i, p_i\}$は6次元位相空間の1点ずつで表現できる
   μ空間
3. N粒子の状態$\{r_i, p_i\}$は$6N$次元位相空間の1点で表現できる
   Γ空間
4. 位相空間中で「同じ微視的状態」を定義し、
   その「組み合わせの数」(配置数)を数える
5. 等確率の原理を使い、出現確率が最大になる微視的状態を
   求め、「測定結果」と対応させる

微視的状態の数え方

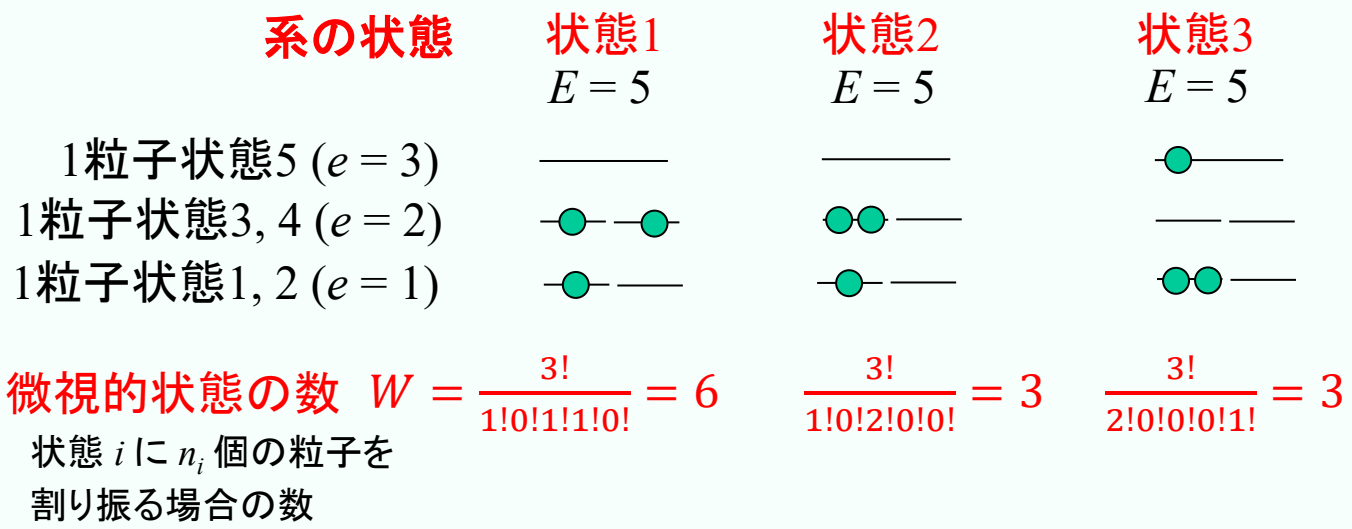
例として、5つの1粒子状態をもつ3粒子系を考える



<= 等確率の原理:
エネルギーの等しい微視的状態が
現れる確率は等しい

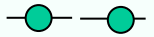
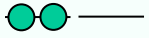
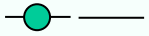
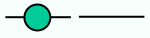
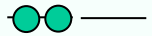
等確率の原理 (等重率の原理)

E, N が一定の系 (小正準集団) では、
すべての微視的状態が同じ確率で出現する



微視的状態1の配置 (マクロ状態) は、
微視的状態2, 3の配置の 2倍の確率で出現する

最大配置数の原理

系の状態	状態1 $E = 5$	状態2 $E = 5$	状態3 $E = 5$
1粒子状態5 ($e = 3$)			
1粒子状態3, 4 ($e = 2$)			
1粒子状態1, 2 ($e = 1$)			
微視的状態の数	$W = \frac{3!}{1!0!1!1!0!} = 6$	$\frac{3!}{1!0!2!0!0!} = 3$	$\frac{3!}{2!0!0!0!1!} = 3$

状態 i に n_i 個の粒子を
割り振る場合の数

等確率の原理から、微視的状態1がもっとも出現しやすい

粒子数が非常に多くなると、

配置数 (状態数) が最大の状態が実際に観測される

↑の妥当性は、実験結果を説明できるかどうかで検証します

微視的状態の数: 組み合わせの数 (Combination)

N 個の粒子、s 個の状態がある系:

$1, 2, 3, \cdots, s$ 番目の状態に

それぞれ $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_s$ 個の粒子を配置する

N 個から n_1 個を選ぶ組み合わせの数:

$$ {}_N C_{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} $$

N 個から $n_1, n_2, n_3 = N - n_1 - n_2$ 個を選ぶ組み合わせの数:

$$ {}_N C_{n_1} \times {}_{N-n_1} C_{n_2} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{N-n_1!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3!} $$

N個の粒子の配置数 (微視的状態数)

配置数 (微視的状態の数) W:

N個の粒子が, 1番目の状態にn_1個、2番目の状態にn_2個, …, s番目の状態にn_s個入る場合の微視的状態の数

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\ldots n_s!} \qquad (4.12)$$

Wが最大になる $\{n_i\}$ の組を求める。

ln Wを最大化することと同じ

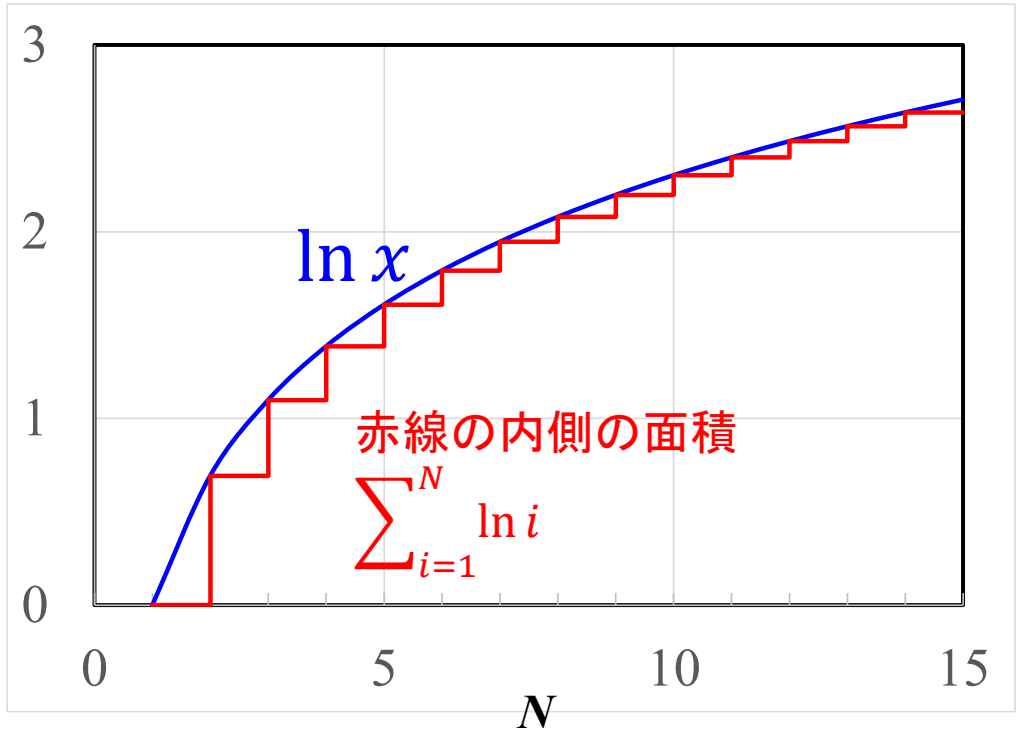
$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (i = 1, 2, \cdots, s) \qquad (4.13)$$

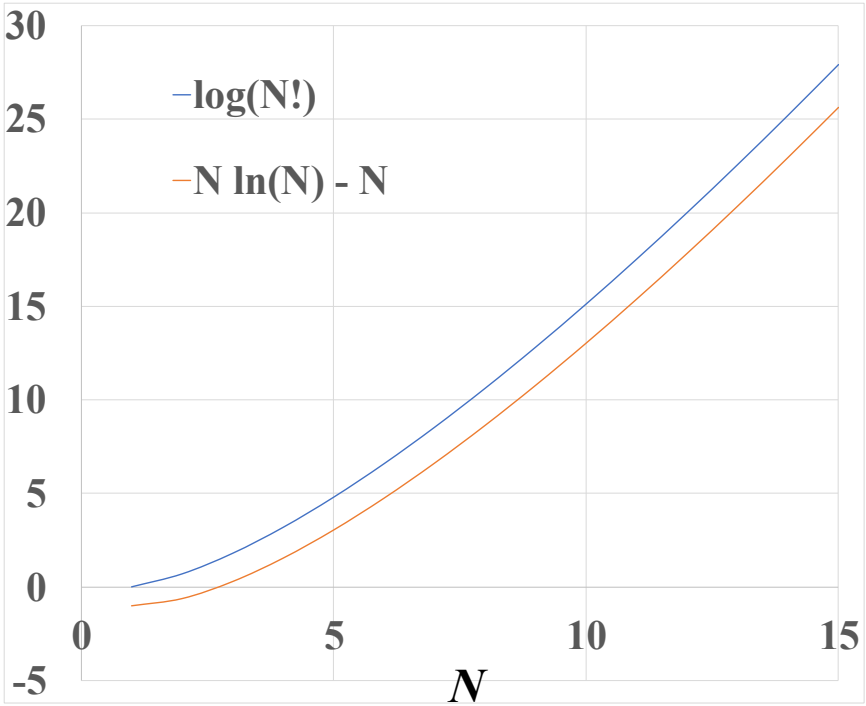
Stirlingの公式

$\ln N!\ (N \gg 1)$ の近似式

$$\ln N! = \sum_{i=1}^{N} \ln i \sim \int_1^N \ln x\, dx = (x \ln x - x)|_1^N$$

$$\boldsymbol{\ln N! = = N \ln N - N + 1}$$





最大確率の分布

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \qquad (4.13)$$

にスターリングの公式

$$\ln N! \cong N(\ln N - 1) \qquad (4.14)$$

を適用

$$\ln W \cong N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1)$$

$$= N \ln N - N + \sum_i n_i - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (\sum_i n_i = N \text{ (4.16)を使う})$$

$$= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (i = 1, 2, \cdots, s) \qquad (4.15)$$

最大確率の分布

$\ln W \cong N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$ (4.15)

Wが最大になる条件: $n_i \to n_i + \delta n_i$のときの $\ln W$の変化が 0

$$\delta(\ln W) = -\sum_i (1 + \ln n_i)\, \delta n_i = 0 \quad (4.17)$$

全ての n_i が独立であれば、δn_iで微分して

$1 + \ln n_i = 0$ $(i = 1, 2, \cdots, s)$ が必要条件になるが・・・

($n_i = e^{-1}$: 一様分布)

実際には n_i のすべてが独立なわけではない。

「N, Eは一定」の制約条件 $\sum_i n_i = N$、$\sum_i e_i n_i = E$ が必要

(この条件のため、分布が指数関数になる)

$$\sum_i \delta n_i = 0 \quad (4.18)$$

$$\sum_i e_i \delta n_i = 0$$

制約条件下での最大化: Lagrangeの未定乗数法

関数 $f(x_i)$ に関して、2つの制約条件

$$g(x_i) = 0$$
$$h(x_i) = 0$$

のもと、極値をとる条件を求める。

ラグランジュの未定乗数法によって簡単に解ける:

未知の定数, α, β (未定乗数) を使い、

$$L(x_1, \alpha, \beta) = f(x_i) - \alpha g(x_i) - \beta h(x_i)$$

を x_i で偏微分して極値となる時の x_i を求めれば良い。

制約条件下で W の最大条件を求める

最大化: $f(n_1, n_2, \ldots, n_i) = \ln W = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1)$

制約条件: $g(n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i n_i - N = 0$

$h(n_1, n_2, \ldots, n_i) = \sum_i e_i n_i - E = 0$

ラグランジュの未定乗数法: 未知の定数, α, β (未定乗数) を使い、

$$L(n_1, n_2, \ldots, n_i, \alpha, \beta) = f(n_1, n_2, \ldots, n_i) - \alpha g(n_1, n_2, \ldots, n_i) - \beta h(n_1, n_2, \ldots, n_i)$$

をn_iで偏微分して極値となる時のn_iを求める。

$$L = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) - \alpha\left(\sum_i n_i - N\right) - \beta\left(\sum_i e_i n_i - E\right)$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad -\ln n_i - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{n_i = \exp\left(-\alpha - \beta e_i\right)} \quad (4.22)$$

定数の決定: Maxwell分布との対応から決定

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = A\exp(-\beta e_i) \qquad (4.22)$$

$e = \frac{m}{2}v^2$ の場合にMaxwell分布に一致しないといけないので、

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$\sum_i n_i = N$ から: $n_i = \frac{N}{Z}\exp(-\beta e_i)$, $Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

状態 $\{r_i, p_i\}$ の粒子が出現する確率: e_i だけの関数

$$f_i = \frac{1}{Z}\exp(-\beta e_i)$$: **Maxwell-Boltzmann分布**

(より一般的な系について、**Boltzmann分布と呼ぶことが多い**)

本当に W が最大になる条件しか測定されないのか

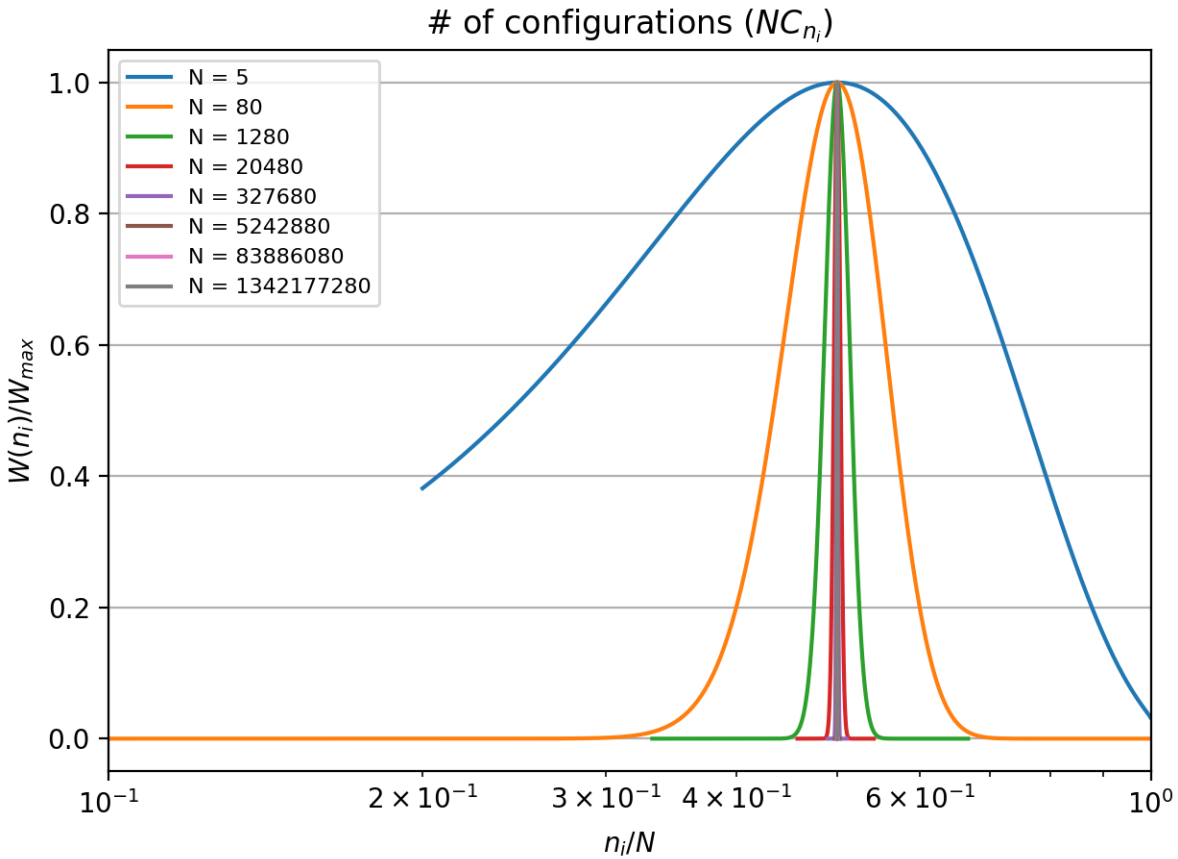
プログラム: plotW.py

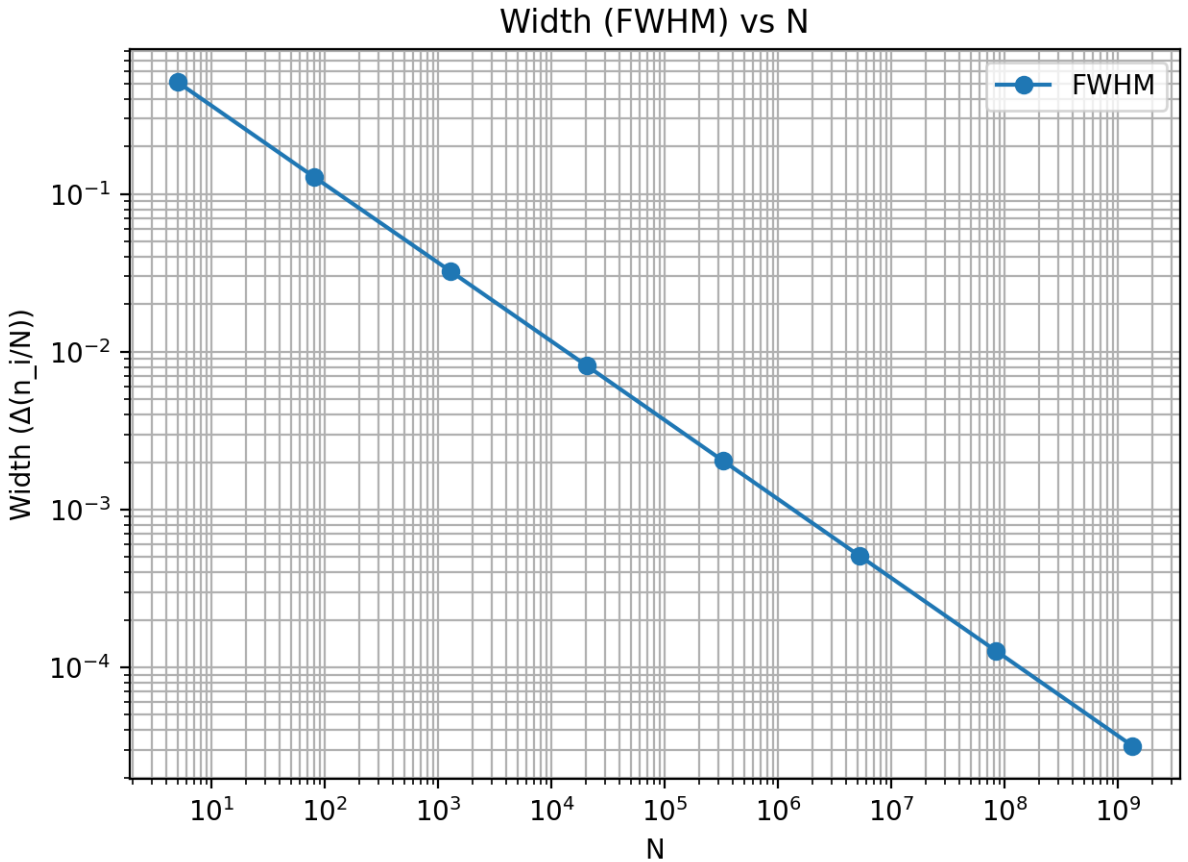
粒子数 N が大きくなると、
$W(n_i)$の分布が急速に小さくなる

N が大きくなると、$W(n_i)$ は正規分布に漸近する

- $W = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \sim 2^N \exp\left[-2N\left(\frac{n_1}{N} - \frac{1}{2}\right)^2\right]$

平均: $\frac{n_1}{N} = \frac{1}{2}$, 標準偏差: $\frac{1}{2\sqrt{N}}$





厳密に考えると・・・：微視的状態をどう区別するか？？？

- 微視的状態は 連続変数 $\{r_i, p_i\}$ で指定される
  => 状態を別々に区別する・数えることはできない

- 位相空間を同じ体積の細胞に区切り、異なる細胞の状態を区別する
- 細胞の中に含まれる状態数を数える
- 位相空間の体積を基準にする物理的根拠: リウビルの定理
  外系と相互作用していない位相空間では、
  微小体積 $dr_i dp_i$ は時間発展で変わらない

この講義では、これより詳しいことは説明しません

公開動画「補足: Boltzmann分布(詳しいver)」を参照

分配関数 (状態和)

Boltzmann分布:

$$f(e_i) = \frac{1}{Z}\sum_i \exp(-\beta e_i)$$

$$n_i = \frac{N}{Z}\exp(-\beta e_i)$$

$$\boldsymbol{Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)}\textbf{: 分配関数 (状態和)}$$

【重要】分配関数は便利

分配関数 $Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

$Z_{tot} = Z^N$ (分配関数の乗法公式は後述)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = N\frac{dZ}{Z d\beta} = -N\frac{\sum_i e_i \exp(-\beta e_i)}{\sum_i \exp(-\beta e_i)} = -N\langle e\rangle \qquad (4.38)$$

$$U = N\langle e\rangle = -\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z_{tot})}{dT}$$

(内部エネルギー $U = N\langle e\rangle$)

$$\Rightarrow d(-k_B \ln Z_{tot}) = -U\frac{dT}{T^2}$$

熱力学のGibbs-Helmholtzの式: $d\left(\frac{F}{T}\right) = -U\frac{dT}{T^2}$

$$F = -k_B T \ln Z \qquad (4.41)$$

$$S = -\frac{F-U}{T} = k_B \ln Z + \frac{U}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial T}(T \ln Z)$$

分配関数が計算できれば U, F, S が即座にわかる

【重要】Boltzmannの原理: $F = U - TS$ との対応から導出

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_i!} \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \qquad (4.12,13,44)$$

$n_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$ を代入

$$\Rightarrow \quad \ln W = N \ln N - \sum_i n_i \left(\ln N - \ln Z - \frac{e_i}{k_B T}\right) = N \ln Z + \frac{\sum_i n_i e_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{\langle E \rangle}{k_B T}$$

$$\Rightarrow k_B T \ln W = U - F$$

熱力学の式 $F = U - TS$ との対応から

$$S = k_B \ln W \qquad (4.45)$$

ボルツマンの原理

エントロピーの統計力学的定義を与える

エントロピー増大の法則 ＝ 配置数 W が増大する巨視的状態が現れる

【重要】 Boltzmann分布まとめ

熱平衡状態にある多粒子系の統計分布関数

- 粒子間に相互作用は無いが、エネルギーのやり取りはある
- 外部ポテンシャル $U(r)$
- 系の全エネルギー、全粒子数は一定

状態 $\{r_i, p_i\}$ の粒子が出現する確率: e_i だけの関数

$$f(e_i) = \frac{1}{Z}\exp(-\beta e_i)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)\text{: 分配関数 (状態和)}$$